

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-327271

(P2004-327271A)

(43) 公開日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int.Cl.

H01B 1/06
C08K 5/29
C08L 5/16
C08L 71/02
H01M 10/40

F 1

H01B 1/06
C08K 5/29
C08L 5/16
C08L 71/02
H01M 10/40A
B

テーマコード(参考)

4J002
5G301
5H029
5H032

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-121307 (P2003-121307)

(22) 出願日

平成15年4月25日 (2003.4.25)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 栗橋 透

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

F ターム(参考) 4J002 AB052 CD053 CH021 DD008 DD088
EL007 EL117 ER006 EU196 FD146
GQ00 GT00
5G301 CA08 CA16 CA30 CD01
5H029 AJ06 AJ11 AM07 AM16 CJ11
HJ11
5H032 AA06 AS16 BB07 CC16 EE14
HH00

(54) 【発明の名称】高分子ゲル電解質、およびそれを用いた光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、従来の剛直な架橋構造を有するゲル電解質とは異なり、高い機械的強度とイオン伝導度を両立する高分子ゲル電解質を提供するものである。

【解決手段】数平均分子量200~1,000,000のポリアルキレングリコール(A)、反応性官能基を一つ以上有する数平均分子量が500~10,000の環状包接化合物(B)、および、環状包接化合物(B)と反応可能な官能基を一分子内に2つ以上有する多官能化合物(C)からなる高分子ゲル電解質。さらに、ヨウ素、ヨウ化物イオン、またはリチウムイオンを含浸させてなる上記高分子ゲル電解質。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

数平均分子量 200 ~ 1,000,000 のポリアルキレングリコール (A) 、反応性官能基を一つ以上有する数平均分子量が 500 ~ 10,000 の環状包接化合物 (B) 、および、環状包接化合物 (B) と反応可能な官能基を一分子内に 2 つ以上有する多官能化合物 (C) からなる高分子ゲル電解質。

【請求項 2】

さらに、ヨウ素、ヨウ化物イオン、またはリチウムイオンを含浸させてなる請求項 1 記載の高分子ゲル電解質。

【請求項 3】

10

請求項 1 または 2 記載の高分子ゲル電解質を用いて得られる光電変換素子。

【請求項 4】

数平均分子量 200 ~ 1,000,000 のポリアルキレングリコール (A) を包接した、反応性官能基を一つ以上有する数平均分子量が 500 ~ 10,000 の環状包接化合物 (B) と、環状包接化合物 (B) と反応可能な官能基を一分子内に 2 つ以上有する多官能化合物 (C) とを反応させることを特徴とする高分子ゲル電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、各種電気化学素子に有用な、特異な架橋を有する高分子ゲル電解質に関する。さらにはこのゲルにイオンを含浸させてなる電解質、さらにはこれを用いた光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

30

近年、例えば電池、光電変換素子等の電気化学素子の小型化、および信頼性の向上を目指した高分子電解質の検討が盛んである。従来の電解質溶液では、例えばプロピレンカーボネート等の低分子量カーボネート類、もしくはテトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類が用いられている（特許文献 1 ~ 9 参照）。これらを用いた素子の場合、素子外部への電解液の漏洩、電極活性物質の溶出等による長期信頼性に問題があった。特に光電変換素子（いわゆる太陽電池）等に用いる場合には、屋外における長時間曝露に対する耐久性が要求される。即ち、高温下における耐久性が大きな問題となり、低分子量の化合物を用いることは困難であった。このため、現在固体電解質と称される電解質の検討が盛んに行われている。

【0003】

40

この問題に対し、特に高分子化合物を主成分とした高分子ゲル電解質の検討が行われている。これら高分子ゲル電解質からなる電気化学素子は、電解液の漏洩や枯渇といった問題を解決するだけではなく、素子の柔軟性付与や、種々の形状に加工できる等の利点もある。しかしながら高分子ゲル電解質の機械的強度を持たせるために多くのゲル化剤を導入するとイオン伝導度が低下し、逆にイオン伝導度を向上させるためにゲル化剤を減量すると、機械的強度が保てないという本質的な問題を抱えていた。

【0004】

例えば、直鎖状エーテル化合物を高分子電解質として用いる方法（特許文献 1）では、架橋点を持たないため機械的強度が不足していた。

【0005】

50

そこで、いくつかのゲル化方法についての試みがなされている。例えば、ポリエチレングリコールアクリレートを用いる方法（特許文献 2 または 3）、多官能アルキレングリコールアクリレートを用いる方法（特許文献 4）、イソシアナート化合物で架橋させる方法（特許文献 5 または 6）、多官能アクリレートを架橋剤に用いる方法（特許文献 7 または 8）、シラン化合物を用いる方法（特許文献 9）が挙げられているが、いずれも機械的強度とイオン伝導度のバランスを満足させるものではなかった。

【0006】

さらに、環状エーテル化合物を用いて高分子電解質を得ようとする試みもある（特許文献10）が、これは環状エーテルを特異な架橋構造を構成するために用いる訳ではないので、本質的に本発明とは異なるものである。

【0007】

一方、ポリエチレングリコールとシクロデキストリン等の包接化合物が、特異な包接挙動を示し、さらにこれらゲル化させた「ロタキサンゲル」もしくは「トポロジカルゲル」と称する高分子ゲルの報告がある。（非特許文献1～3）これらのゲルは、架橋点が自在に動くことができるため、高い膨潤能を有している。しかしながらこれらには高分子ゲル電解質に関する適用については言及されてはいない。

10

【0008】

【特許文献1】特開平5-120912号公報
 【特許文献2】特開平9-27352号公報
 【特許文献3】特開平8-236165号公報
 【特許文献4】特開2001-210390号公報
 【特許文献5】特開2002-216845号公報
 【特許文献6】特開2002-289272号公報
 【特許文献7】特開2003-68137号公報
 【特許文献8】特開2003-68138号公報
 【特許文献9】特開2000-150006号公報

20

【特許文献10】特開2001-338700号公報
 【非特許文献1】Y. Okumura, Adv. Mater., 2001年, 第1
 3巻, 485ページ

【非特許文献2】伊藤 耕三ら, 現代化学, 2001年, 9月号, 55ページ
 【非特許文献3】伊藤 耕三ら, 機能材料, 2001年, 第21巻, 9月号, 5
 1ページ

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、柔軟な架橋点をもって得られる特異な包接挙動に着目した高分子ゲル電解質を考案し、本発明に至った。即ち、本発明の目的は、従来の剛直な架橋構造を有するゲル電解質とは異なり、高い機械的強度とイオン伝導度を両立する高分子ゲル電解質を提供するものである。

30

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ポリエチレングリコールを代表とするポリアルキレングリコール（A）とシクロデキストリンを代表とする環状包接化合物（B）を包接させ、さらには環状包接化合物（B）同士を反応させる多官能化合物（C）をもって柔軟な架橋点とした高分子ゲル電解質を得た。

【0011】

すなわち本発明は、数平均分子量200～1,000,000のポリアルキレングリコール（A）、反応性官能基を一つ以上有する数平均分子量が500～10,000の環状包接化合物（B）、および、環状包接化合物（B）と反応可能な官能基を一分子内に2つ以上有する多官能化合物（C）からなる高分子ゲル電解質に関する。

40

【0012】

また、本発明は、さらに、ヨウ素、ヨウ化物イオン、またはリチウムイオンを含浸させてなる上記高分子ゲル電解質に関する。

【0013】

また、本発明は、上記電解質を用いて得られる光電変換素子に関する。

【0014】

また、本発明は、数平均分子量200～1,000,000のポリアルキレングリコール

50

(A) を包接した、反応性官能基を一つ以上有する数平均分子量が 500～10,000 の環状包接化合物 (B) と、環状包接化合物 (B) と反応可能な官能基を一分子内に 2 つ以上有する多官能化合物 (C) とを反応させることを特徴とする高分子ゲル電解質の製造方法に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明における、数平均分子量 200～1,000,000 のポリアルキレングリコール (A) は、本発明における高分子ゲル電解質の主体をなし、主にイオンの保持を目的とする。

具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等である。

【0016】

さらに、ポリアルキレングリコール (A) の分子量としては、GPC (ゲル透過クロマトグラフ) により示される数平均分子量 200～1,000,000 の範囲が好ましく、さらに好ましくは 1,000～500,000 である。この範囲よりも分子量が小さい場合は柔軟な架橋点を構成する効果が薄く、大きい場合はそれ自身の結晶性等の問題から、イオン伝導性が低下する。

【0017】

本発明において用いられる反応性官能基を一つ以上有する数平均分子量が 500～10,000 の環状包接化合物 (B) とは、ポリアルキレングリコール (A) の高分子鎖を包接し、丁度、(A) の高分子鎖を自身の輪の中に入り込みそして柔軟な架橋点を構成するものとして作用する。

【0018】

具体的には、シクロデキストリン等の環状多糖類、クラウンエーテル等の環状エーテル類があげられる。これらには少なくとも後述する多官能化合物 (C) との反応することができる官能基を一つ以上含んでいなければならない。

【0019】

環状包接化合物 (B) は、GPC により示される数平均分子量 500～10,000 の範囲が好ましく、さらに好ましくは 1,000～5,000 である。この範囲よりも分子量が小さい、または大きい場合はポリアルキレングリコール (A) との良好な包接挙動を示さない。

【0020】

多官能化合物 (C) との反応することができる官能基とは、もちろん (C) の官能基種との組み合わせによるが、例えば水酸基、カルボキシル基およびその誘導基 (例えば酸無水物基等)、アミノ基、チオール基、ニトリル基、エポキシ基、ビニル基、ハロゲン基、ビニル基等があげられる。

具体的には、アルファーデキストリン、ベーターデキストリン、ガンマーデキストリン等のデキストリン類が水酸基を有しつつ、包接挙動も良好であるために好適に用いることができる。

【0021】

環状包接化合物 (B) の使用量としては、ポリアルキレングリコール (A) の重量に対して 500～0.1 重量% 用いることが好ましい。使用量がこの範囲を超える場合には、架橋点が多くなりすぎてしまうために、機械的強度とイオン導電性のバランスがとりきれない。

【0022】

包接化合物 (B) と反応可能な官能基を一分子内に 2 つ以上有する多官能化合物 (C) とは、環状包接化合物同士を架橋することを目的として用いられるものである。従って、環状包接化合物 (B) と反応可能な官能基を 2 つ以上有していれば特に限定はない。官能基としては、イソシアナート基、エポキシ基、ビニル基、カルボキシル基およびその誘導基 (例えば酸無水物基等)、アミノ基等があげられる。

10

20

30

40

50

【0023】

多官能化合物（C）の使用量としては、包接化合物（B）の使用モル数に対して、1, 0 0 0 %～0. 1 モル%用いることが好ましい。これらの範囲を超える場合には、架橋点が強固になり過ぎ、また少い場合には架橋点としての作用が弱くなり、いずれの場合も機械的強度とイオン導電性のバランスがとりきれない。

【0024】

多官能化合物（C）としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアナート、トルエンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート等のジイソシアナート類、さらに、これらジイソシアナート類の、イソシアヌレート変性物、水アダクト変性物等の多官能イソシアナート類、ビスフェノールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等のエポキシ類、ジビニルベンゼン、ヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能ビニル化合物類、マレイン酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多官能カルボン酸化合物類、およびそれらの酸無水物類、ヘキサメチレンジアミン、トリス-2, 4, 6-（1-（1-アジリジニル）-1, 3, 5-トリアジン、トリス（1-（2-メチル）アジリジニル）ホスフィンオキシド等のトリアジン化合物等の1～3級アミン類等が挙げられる。

10

【0025】

本発明において示される高分子ゲル電解質に含浸させるイオンとは、その目的に応じてもちいられるものである。特に本発明は、リチウムイオン二次電池、もしくは光電変換素子等に好適に用いられるために、前者ならばリチウムイオン、光電変換素子等であればヨウ素またはヨウ化物イオンを含浸させてなるものである。

20

【0026】

含浸方法に特に限定はないが、例えば、水、メタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、プロピルカーボネート等のカーボネート類、ビリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等のいわゆる有機溶融塩等に目的のイオン等を溶解させた溶液を、本発明のゲル電解質に含浸させることが好ましい。

【0027】

本発明において用いられる、ヨウ素、または各イオン溶液の添加量は、高分子ゲル電解質に対して、0. 0 0 1～1, 0 0 0 重量倍を用いることが好ましい。この範囲を超えて多い場合には、イオンの保持が困難になり、少い場合には、電解質としての性能が悪化する。

30

また、含浸させるヨウ素、または各イオン溶液の濃度としては、0. 0 0 0 0 1～1 0 モル／リットル程度が好ましい。この範囲を超える場合には、電解質としての性能が悪化する。

【0028】

本発明の高分子ゲル電解質は、

工程1：ポリアルキレングリコール（A）を、包接化合物（B）に包接させる、

工程2：包接化合物（B）と、多官能化合物（C）とを反応させる、

工程3：必要に応じて、ポリアルキレングリコール（A）に、ヨウ素、またはイオンを含浸させる、それぞれの工程に分類できる。

40

【0029】

これらの工程の順番は、素子の目的や用途、および生産技術的問題に従って適宜変更されるものであり、特に限定されるものではない。例えば、工程1を実施した後、工程3を行いイオンをプレポリマー中にまんべんなく分散させる。その後素子を行った後に工程2を実施しゲル化させ機械的強度を得る等の方法で用いることもできる。

【0030】

本発明において示される光電変換素子とは、一般に「グレツツエル・セル」と称される湿式光電変換素子である。この素子を構成するために用いられる高分子電解質は、電極に多孔質二酸化チタンを用いるために、この多孔質内にまんべんなく電解質を導入することが、光電変換効率を高くするために重要である。この点に鑑み、本発明の高分子ゲル電解質

50

は柔軟な架橋構造を有しているために本特性においても優れた効能を示すものである。

【0031】

もちろん、環状包接化合物（B）と多官能化合物（C）の反応を終了させない段階において多孔質内に導入し、その後反応を完結させる方が好ましい。

【0032】

また、光電変換素子素子に用いる場合には、電解質中にヨウ素イオンを含有しているために二重結合等のラジカル反応によって架橋させることはできない。このため反応に用いることができる官能基は限定され、例えば、水酸基、アミノ基、イソシアナート基、エポキシ基、カルボキシル基から選ばれる官能基から環状包接化合物（B）と多官能化合物（C）の官能基を構成することが好ましい。

10

【0033】

さらに製造方法として、ポリアルキレングリコール（A）、と環状包接化合物（B）を包摶させた後、非特許文献1～3に記載の方法で（A）の末端を「キャッピング」する。即ちBの環が包摶された後、容易に抜け出でてくることがないように、嵩高い置換基で封鎖することも好適である。

【0034】

本発明における高分子ゲル電解質は、以下の用途について好適に用いられる。例えば、光電変換素子、二次電池、一次電池、センサー材料、電子発光材料、表示材料等の高分子ゲル電解質およびその媒体として好適に用いられる。特に湿式光電変換素子、いわゆる色素増感型太陽電池の電解質に特に好適である。

20

【0035】

【実施例】

以下に、本発明における高分子ゲル電解質の詳細な実施例を示す。

【0036】

実施例1

トポロジカルゲルプレポリマーの合成

数平均分子量100,000のポリエチレングリコールビスアミン10gを80℃の超純水100mIに溶解させた。保温したまま、アルファシクロデキストリン0.5gを添加し3時間攪拌を行った。その後48時間5℃で保温し、その後凍結乾燥を行った。

30

その後減圧下にて水分を減圧乾燥し、さらにジメチルホルミアミドに溶解させた後、2,4-ジニトロフルオロベンゼンを2g添加し、末端を封鎖した。末端封鎖後、反応液を減圧乾燥した。

【0037】

電解質プレポリマー溶液の調製

100mgの減圧乾燥プレポリマーと前もって調製しておいたヨウ化リチウム0.5モル/リットル、ヨウ素0.05モル/リットルのプロピレンカーボネート溶液1mIを添加しよく攪拌溶解した。

【0038】

光電変換セル透明電極の調製

酸化スズ膜を形成させた導電ガラス上に、酸化チタン分散液をハンドアプリケータにて膜厚およそ10マイクロメートル程度、幅10ミリメートルに塗工し、その後100℃で30分、さらに460℃で40分程度乾燥、焼成を行った。このときの塗膜厚はおよそ8マイクロメートルであった。こうして得られた多孔質膜を、ルテニウム色素（ソーラロニックス社製ルテニウム535）0.5ミリモル/リットルのエタノール溶液に24時間含浸させた。含浸終了後、エタノールで過剰の色素を洗浄し、60℃で20分間乾燥させた。

40

【0039】

光電変換セルの組み立て

前項にて調製した透明電極の酸化チタン焼成部が1センチメートル平方の正方形となるようにもう一辺の酸化チタン焼成膜を削切した。さらに厚さ100マイクロメートルのポリ

50

プロピレン板をスペーサーとし、セルを構成した。

そのスペーサーの上から正方形に削切した酸化チタン焼成膜に、電解質プレポリマー溶液1ミリリットル、ヘキサメチレンジイソシアナードを10マイクロリットルを素早く混合したものを直ちに塗工し、その上から白金板で覆い治具で固定した。周囲をエポキシ系封止剤で周囲を覆い、さらに50°Cで24時間エージングさせ素子を得た。

【0040】

光電変換特性の測定

こうして得られた光電変換素子のAM-1.5条件下における特性を測定したところ、短絡電流1.8mA/cm²、開放電圧0.6V、ファイルファクター0.68、変換効率7.4%であった。

10

【0041】

比較例1

数平均分子量100,000のポリエチレングリコール（両末端水酸基）を実施例と同様の方法によって電解質溶液化した。プレポリマー溶液1ミリリットルにヘキサメチレンジイソシアナート水アダクト体（住化バイエルウレタン社製スマジュールN3200）を10マイクロリットル加え、素早く混合したものを、実施例同様に構成し、素子化した。

こうして得られた光電変換素子のAM-1.5条件下における特性の測定を実施したところ、短絡電流2.4mA/cm²、開放電圧0.3V、ファイルファクター0.55、変換効率2.1%であった。

【0042】

20

【発明の効果】

ポリエチレングリコールを代表とするポリアルキレングリコール（A）とシクロデキストリンを代表とする環状包接化合物（B）を包接させ、さらには環状包接化合物同士を反応させる多官能化合物（C）をもって柔軟な架橋点とした高分子ゲル電解質を得た。その結果、本発明における柔軟な架橋点をもって得られる高分子ゲル電解質は、従来の剛直な架橋構造を有するゲル電解質とは異なり、高い機械的強度とイオン伝導度を両立するものである。

【0043】

さらにこうして得られた高分子ゲル電解質に、ヨウ素、またはリチウムイオンを含浸させてなる高分子ゲル電解質は、例えればリチウムイオン二次電池、もしくは光電変換素子等に好適に用いることができる。

30

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

H 01 M 14/00

F I

H 01 M 14/00

テーマコード (参考)

P

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-327271

(43)Date of publication of application : 18.11.2004

(51)Int.Cl.

H01B 1/06

C08K 5/29

C08L 5/16

C08L 71/02

H01M 10/40

H01M 14/00

(21)Application number : 2003-121307

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 25.04.2003

(72)Inventor : KURIHASHI TORU

(54) HIGH POLYMER GEL ELECTROLYTE AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high polymer gel electrolyte wherein high mechanical strength is compatible with ion conductivity.

SOLUTION: This high polymer gel electrolyte is composed of polyalkylene glycol (A) having a number average molecular weight of 200-1,000,000, a cyclic caltrate compound (B) having a number average molecular weight of 500-10,000 and having one or more reactive functional groups, and a multi-functional compound (C) having two or more functional groups capable of reacting to the cyclic caltrate compound (B) in one element. In addition, the high polymer gel electrolyte impregnated with iodine, an iodide ion, or a lithium ion is also included.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.04.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]**[Claim 1]**

The polymer gel electrolyte with which the number average molecular weight which has the polyalkylene glycol (A) of number average molecular weight 200–1,000,000 and one or more reactant functional groups consists of an annular clathrate compound (B) of 500–10,000, and an annular clathrate compound (B) and the multifunctional compound (C) which has the functional group in which a reaction is possible in [two or more] a monad.

[Claim 2]

Furthermore, the polymer gel electrolyte according to claim 1 to which iodine, iodide ion, or a lithium ion is made to come to sink in.

[Claim 3]

The optoelectric transducer obtained using a polymer gel electrolyte according to claim 1 or 2.

[Claim 4]

The manufacture approach of a polymer gel electrolyte that number average molecular weight which has one or more reactant functional groups which carried out inclusion of the polyalkylene glycol (A) of number average molecular weight 200–1,000,000 is characterized by making the annular clathrate compound (B) of 500–10,000, and an annular clathrate compound (B) and the multifunctional compound (C) which has the functional group in which a reaction is possible in [two or more] a monad react.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]****[Field of the Invention]**

This invention relates to the polymer gel electrolyte useful for various electrochemistry components which has unique bridge formation. It is further related with the electrolyte which makes ion come to sink into this gel furthermore, and the optoelectric transducer using this.

[0002]**[Description of the Prior Art]**

Examination of a polyelectrolyte which aimed at the miniaturization of electrochemistry components, such as recent years, for example, a cell, and an optoelectric transducer, and improvement in dependability is prosperous. In the conventional electrolytic solution, ether, such as low-molecular-weight carbonate, such as propylene carbonate, or a tetrahydrofuran, and ethylene glycol wood ether, is used, for example (one to patent reference 9 reference). In the case of the component using these, the problem was in dependability over a long period of time by leakage of the electrolytic solution to the component exterior, the elution of an electrode active material, etc. When especially using for an optoelectric transducer (the so-called solar battery) etc., the endurance over the long exposure in the outdoors is required. That is, it was difficult for the endurance under an elevated temperature to pose a big problem, and to use the compound of low molecular weight. For this reason, examination of the electrolyte called a current solid electrolyte is performed briskly.

[0003]

Examination of the polymer gel electrolyte which used especially the high molecular compound as the principal component is performed to this problem. The electrochemistry component which consists of these polymer gel electrolyte not only solves the problem of leakage and an exhaustion of the electrolytic solution, but has an advantage with flexibility grant of a component, and various processible configurations. However, if many gelling agents are introduced in order to give the mechanical strength of a polymer gel electrolyte, in order for ionic conductivity to fall and to raise ionic conductivity conversely, when the quantity of a gelling agent was decreased, it had the essential problem that a mechanical strength could not be maintained.

[0004]

For example, by the approach (patent reference 1) using a straight chain-like ether compound as a polyelectrolyte, since it does not have a point constructing a bridge, mechanical strengths are insufficient.

[0005]

Then, the attempt about some gelation approaches is made. For example, although the approach (patent reference 2 or 3) using polyethylene-glycol acrylate, the approach (patent reference 4) using polyfunctional alkylene glycol acrylate, the approach (patent reference 5 or 6) of making it construct a bridge with an isocyanate compound, the method (patent reference 7 or 8) of using polyfunctional acrylate for a cross linking agent, and the approach (patent reference 9) using a silane compound were mentioned, it was not that to which all satisfy the balance of a mechanical strength and ionic conductivity.

[0006]

furthermore, the attempt which is going to obtain a polyelectrolyte using a cyclic ether compound — it is (patent reference 10) — since the unique structure of cross linkage is constituted and this does not necessarily use cyclic ether, it essentially differs from this invention.

[0007]

On the other hand, clathrate compounds, such as a polyethylene glycol and cyclodextrin, show unique inclusion behavior, and there is a report of the polymer gel called the "rotaxane gel" or the "topology cull gel" made to these-gel further. (Nonpatent literature 1-3) Since the point constructing a bridge can move free, such gels have high swelling ability. However, reference is not made by these about the application about a polymer gel electrolyte.

[0008]

[Patent reference 1] JP,5-120912,A
[Patent reference 2] JP,9-27352,A
[Patent reference 3] JP,8-236165,A
[Patent reference 4] JP,2001-210390,A
[Patent reference 5] JP,2002-216845,A
[Patent reference 6] JP,2002-289272,A
[Patent reference 7] JP,2003-68137,A
[Patent reference 8] JP,2003-68138,A
[Patent reference 9] JP,2000-150006,A
[Patent reference 10] JP,2001-338700,A

[Nonpatent literature 1] Y. Okumura Adv. Mater. 2001 The 13th volume 485 pages

[Nonpatent literature 2] Ito Kozo et al. Modernization study 2001 The September issue 55 pages

[Nonpatent literature 3] Ito Kozo et al. Functional material 2001, the 21st volume The September issue 51 pages

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

this invention person devised the polymer gel electrolyte which paid its attention to the unique inclusion behavior obtained with the flexible point constructing a bridge, and resulted in this invention. That is, unlike the gel electrolyte which has the conventional upright structure of cross linkage, the purpose of this invention offers the polymer gel electrolyte which is compatible in a high mechanical strength and ionic conductivity.

[0010]

[Means for Solving the Problem]

this invention persons got the polymer gel electrolyte which was made to carry out inclusion of the annular clathrate compound (B) which makes representation the polyalkylene glycol (A) which makes a polyethylene glycol representation, and cyclodextrin, and was made into the flexible point constructing a bridge with the multifunctional compound (C) to which annular clathrate compounds (B) are made to react further.

[0011]

That is, this invention relates to the polymer gel electrolyte with which the number average molecular weight which has the polyalkylene glycol (A) of number average molecular weight 200-1,000,000 and one or more reactant functional groups consists of an annular clathrate compound (B) of 500-10,000, and an annular clathrate compound (B) and the multifunctional compound (C) which has the functional group in which a reaction is possible in [two or more] a monad.

[0012]

Moreover, this invention relates to the above-mentioned polymer gel electrolyte into which make iodine, iodide ion, or a lithium ion come to sink further.

[0013]

Moreover, this invention relates to the optoelectric transducer obtained using the above-mentioned electrolyte.

[0014]

Moreover, this invention relates to the manufacture approach of a polymer gel electrolyte that number average molecular weight which has one or more reactant functional groups which carried out inclusion of the polyalkylene glycol (A) of number average molecular weight 200-1,000,000 is characterized by making the annular clathrate compound (B) of 500-10,000, and an annular clathrate compound (B) and the multifunctional compound (C) which has the functional group in which a reaction is possible in [two or more] a monad react.

[0015]

[Embodiment of the Invention]

The polyalkylene glycol (A) of number average molecular weight 200–1,000,000 in this invention makes the subject of the polymer gel electrolyte in this invention, and mainly aims at maintenance of ion.

Specifically, they are a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a polybutylene glycol, etc.

[0016]

Furthermore, as molecular weight of a polyalkylene glycol (A), the range of the number average molecular weight 200–1,000,000 shown by GPC (gel transparency chromatograph) is 1,000–500,000 desirable still more preferably. When molecular weight is smaller than this range, the effectiveness which constitutes the flexible point constructing a bridge is thin, and when large, ion conductivity falls from problems of itself, such as crystallinity.

[0017]

The number average molecular weight which has one or more reactant functional groups used in this invention acts as that from which the flexible point constructing a bridge is constituted by carrying out inclusion of the macromolecule chain of a polyalkylene glycol (A) to the annular clathrate compound (B) of 500–10,000, and entering the macromolecule chain of (A) into an own ring exactly.

[0018]

Specifically, cyclic ether, such as annular polysaccharide, such as cyclodextrin, and crown ether, is raised. One or more functional groups with the multifunctional compound (C) mentioned later at least which can react must be included in these.

[0019]

The range of the number average molecular weight 500–10,000 shown by GPC is desirable still more desirable, and annular clathrate compounds (B) are 1,000–5,000. When molecular weight is small or larger than this range, good inclusion behavior with a polyalkylene glycol (A) is not shown.

[0020]

Although the functional group with a multifunctional compound (C) which can react is based on combination with the functional-group kind of (C), of course, a hydroxyl group, a carboxyl group and its induction radicals (for example, acid-anhydride radical etc.), the amino group, a thiol group, a nitrile group, an epoxy group, a vinyl group, a halogen radical, a vinyl group, etc. are raised, for example.

Dextrins, such as an alpha-dextrin, a beta-dextrin, and a gamma-dextrin, having a hydroxyl group, since inclusion behavior is also good, specifically, it can use suitably.

[0021]

It is desirable to use 500 to 0.1% of the weight to the weight of a polyalkylene glycol (A) as amount of the annular clathrate compound (B) used. Since the point constructing a bridge increases too much when the amount used exceeds this range, maintaining a mechanical strength and the balance of ion conductivity cannot be finished.

[0022]

A clathrate compound (B) and the multifunctional compound (C) which has the functional group in which a reaction is possible in [two or more] a monad are used for the purpose of constructing a bridge in annular clathrate compounds. Therefore, if it has two or more functional groups in which an annular clathrate compound (B) and a reaction are possible, there will be especially no limitation. As a functional group, an isocyanate radical, an epoxy group, a vinyl group, a carboxyl group and its induction radicals (for example, acid-anhydride radical etc.), the amino group, etc. are raised.

[0023]

as the amount of the multifunctional compound (C) used — the number of use mols of a clathrate compound (B) — receiving — 1,000% – 0.1 mol % — using is desirable. When exceeding these range, the point constructing a bridge becomes firm too much, and in being few, the operation as a point constructing a bridge becomes weak, and neither of the cases can finish maintaining a mechanical strength and balance of ion conductivity.

[0024]

As a multifunctional compound (C), for example Hexamethylene diisocyanate, Diisocyanates, such as toluene diisocyanate and isophorone diisocyanate Furthermore, polyfunctional isocyanate, such as an isocyanurate denaturation object of these diisocyanates, and a water adduct denaturation object Epoxy, such as bisphenol diglycidyl ether and hexanediol diglycidyl ether Polyfunctional vinyl compounds, such as a divinylbenzene, hexanediol diacrylate, and pentaerythritol tetraacrylate Polyfunctional carboxylic-acid compounds, such as a maleic acid, a phthalic acid, trimellitic acid, and pyromellitic acid And those acid anhydrides, a hexamethylenediamine, tris – 2, 4, 6 – (1. -(1-aziridinyl)- 1 – tertiary amine, such as triazine

compounds, such as 1,3,5-triazine and tris (1-(2-methyl) aziridinyl) phosphine oxide, are mentioned) [0025]

The ion into which the polymer gel electrolyte shown in this invention is infiltrated is according to the purpose. If especially this invention is the former and they are a lithium ion, an optoelectric transducer, etc., it will make iodine or iodide ion come to sink in, since it is used suitable for a rechargeable lithium-ion battery or an optoelectric transducer.

[0026]

Although there is especially no limitation in the sinking-in approach, it is desirable to, infiltrate into the gel electrolyte of this invention the solution made to dissolve the target ion etc. in the so-called organic fused salt, such as carbonate, such as alcohols, such as water, a methanol, ethanol, ethylene glycol, and a glycerol, and propyl carbonate, a kinky thread JINIUMU salt, an imidazolium salt, and a thoria ZORIUMU salt, etc. for example.

[0027]

As for the addition of the iodine used in this invention, or each ion solution, it is desirable to use 0.001 – 1,000 weight twice to a polymer gel electrolyte. Across this range, in many, it becomes difficult in maintenance of ion, and in being few, the engine performance as an electrolyte gets worse.

Moreover, as concentration of the iodine to infiltrate or each ion solution, I. is desirable in about 0.00001–10 mols /. In exceeding this range, the engine performance as an electrolyte gets worse.

[0028]

The polymer gel electrolyte of this invention,

Process 1: Carry out inclusion of the polyalkylene glycol (A) to a clathrate compound (B),

Process 2: Make a clathrate compound (B) and a multifunctional compound (C) react.

Process 3: It can classify into each process which infiltrates iodine or ion into a polyalkylene glycol (A) if needed.

[0029]

The sequence of these processes is not suitably changed according to the purpose, application, and industrial-engineering-problem of a component, and is not limited especially. For example, after carrying out a process 1, a process 3 is performed and ion is uniformly distributed in a prepolymer. After performing a component after that, a process 2 can be made to be able to carry out and gel and it can also use by obtaining a mechanical strength etc.

[0030]

The optoelectric transducer shown in this invention is a wet optoelectric transducer generally called a "GURETSUERU cel." It is important for the polyelectrolyte used since this component is constituted to introduce an electrolyte uniformly in this porosity, in order to use a porosity titanium dioxide for an electrode in order to make photoelectric conversion efficiency high. In view of this point, since the polymer gel electrolyte of this invention has the flexible structure of cross linkage, it shows the efficacy which was excellent also in this property.

[0031]

In the phase where the reaction of an annular clathrate compound (B) and a multifunctional compound (C) is not terminated, introduce in porosity, and make it of course, more desirable to complete a reaction after that.

[0032]

Moreover, since iodine ion is contained in an electrolyte, you cannot make it construct a bridge by radical reaction, such as a double bond, in using for an optoelectric-transducer component. For this reason, as for the functional group which can be used for a reaction, it is desirable to constitute the functional group of an annular clathrate compound (B) and a multifunctional compound (C) from a functional group which is limited, for example, is chosen from a hydroxyl group, the amino group, an isocyanate radical, an epoxy group, and a carboxyl group.

[0033]

Furthermore, as the manufacture approach, after carrying out inclusion of the annular clathrate compound (B) to a polyalkylene glycol (A), "capping" of the end of (A) is carried out to nonpatent literature 1–3 by the approach of a publication. that is, after inclusion of the ring of B is carried out, it escapes easily and does not come out — as — ** — blocking by the high substituent is also suitable.

[0034]

The polymer gel electrolyte in this invention is suitably used about the following applications. For example,

it is suitably used as polymer gel electrolytes, such as an optoelectric transducer, a rechargeable battery, a primary cell, a sensor material, an electroluminescence ingredient, and a display ingredient, and a medium of those. It is suitable for especially the electrolyte especially of a wet optoelectric transducer and the so-called coloring matter sensitization mold solar battery.

[0035]

[Example]

Below, the detailed example of the polymer gel electrolyte in this invention is shown.

[0036]

Example 1

Composition of a topology cull gel prepolymer

Polyethylene-glycol screw amine 10g of number average molecular weight 100,000 was dissolved in 100ml of 80-degree C ultrapure water. Keeping it warm, alpha cyclodextrin 0.5g was added and stirring was performed for 3 hours. It was kept warm at 5 degrees C after that for 48 hours, and freeze-dried after that.

After carrying out reduced pressure drying of the moisture under reduced pressure after that and making it dissolve in a dimethyl HORUMI amide further, 2g of 2,4-dinitrofluorobenzene was added and the end was blocked. Reduced pressure drying of the reaction mixture was carried out after the end blockade.

[0037]

Preparation of an electrolyte prepolymer solution

The addition candle power stirring dissolution of the 1ml of the 100mg reduced-pressure-drying prepolymer, and iodine [a lithium iodide of 0.5 mols //l. / prepared beforehand and 0.05 mols //l. / iodine] propylene carbonate solutions was carried out.

[0038]

Preparation of a photo-electric-conversion cel transparent electrode

On the conductive glass in which the tin-oxide film was made to form, coating of the titanium oxide dispersion liquid was carried out to the thickness of about 10 micrometers, and width of face of 10 millimeters with the hand applicator, it performed at 100 degrees C and desiccation and baking were performed about 40 minutes at 460 more degrees C after that for 30 minutes. The film thickness at this time was 8 micrometers about. In this way, the obtained porous membrane was infiltrated into the ethanol solution of ruthenium coloring matter (ruthenium 535 by SORARO Knicks) 0.5 millimol / liter for 24 hours. Superfluous coloring matter was washed by ethanol after sinking-in termination, and it was made to dry for 20 minutes at 60 degrees C.

[0039]

The assembly of a photo-electric-conversion cel

The titanium oxide baking film of one more side was cut so that the titanium oxide baking section of the transparent electrode prepared for the preceding clause might serve as 1-centimeter square of a square. Furthermore the polypropylene plate with a thickness of 100 micrometers was made into the spacer, and the cel was constituted.

Coating of what mixed ten microliter for 1ml of electrolyte prepolymer solutions and hexamethylene diisocyanate quickly was immediately carried out to the titanium oxide baking film cut in the square from on the spacer, and it covered on it with the platinum plate from on the, and fixed to it with the fixture. Covered the perimeter with epoxy system encapsulant, the perimeter was made to age at 50 more degrees C for 24 hours, and the component was obtained.

[0040]

Measurement of the photoelectric transfer characteristic

In this way, when the property under the AM-1.5 conditions of the obtained optoelectric transducer was measured, they were short-circuit current 18 mA/cm², open-circuit-voltage 0.6V, the file factor 0.68, and 7.4% of conversion efficiency.

[0041]

The example 1 of a comparison

The polyethylene glycol (both-ends hydroxyl group) of number average molecular weight 100,000 was electrolytic-solution-ized by the same approach as an example. 10 microliter **** and the thing mixed quickly were constituted like the example in 1ml of prepolymer solutions, and the hexamethylene diisocyanate water adduct object (Sumi Joule N3200 by Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.) was component-ized in them.

In this way, when the property under the AM-1.5 conditions of the obtained optoelectric transducer was measured, they were short-circuit current 2.4 mA/cm², open-circuit-voltage 0.3V, the file factor 0.55, and 2.1% of conversion efficiency.

[0042]

[Effect of the Invention]

The polymer gel electrolyte which was made to carry out inclusion of the annular clathrate compound (B) which makes representation the polyalkylene glycol (A) which makes a polyethylene glycol representation, and cyclodextrin, and was made into the flexible point constructing a bridge with the multifunctional compound (C) to which annular clathrate compounds are made to react further was obtained.

Consequently, unlike the gel electrolyte which has the conventional upright structure of cross linkage, the polymer gel electrolyte obtained with the flexible point in this invention constructing a bridge is compatible in a high mechanical strength and ionic conductivity.

[0043]

The polymer gel electrolyte which makes iodine or a lithium ion come to sink into the polymer gel electrolyte obtained further in this way can be used suitable for a rechargeable lithium-ion battery or an optoelectric transducer.

[Translation done.]